



## 特 許 願

昭和47年6月27日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

### 1. 発 明 の 名 称

着色フロードガラスの製造方法

### 2. 発 明 者

住 所 東京都大田区山王 4-6-3

氏 名 佐 藤 成 実

### 3. 特 許 出 願 人

外/名

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目/番2号

(004) 旭硝子株式会社

氏 名 代表取締役 倉 田 元 治

### 4. 代 理 人

住 所 (〒105) 東京都港区芝平町26 第2文成ビル

氏 名 (6553) 弁護士 元 橋 賢 治 ほか1名

### 5. 添付書類の目録

- |           |     |
|-----------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 図 面   | 1 通 |
| (3) 委 任 状 | 1 通 |
| (4) 願書副本  | 1 通 |

47 063660



## ① 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 49-23216

④公開日 昭49.(1974) 3. 1

②特願昭 47-63666

②出願日 昭47.(1972) 6.27

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

710641

21A43

652641

21B34

## 明 細 書

### 1. 発 明 の 名 称

着色フロードガラスの製造方法

### 2. 特 許 請 求 の 範 囲

- (1) 熔融金属浴に溶つてガラスリボンを前進させる間に、リボンの上表面に接してガラスを着色するための熔融金属のプールを設け、該プールの該プールに接して設けられた銅製の陽極により保持し、陰極を浴に浸漬し、直流電圧を陽極と陰極との間にガラスを通して印加し、プールから金属をガラスの上表面層に移動させることによる着色フロードガラスの製造方法において、該プールは銅、鉛及びアンチモンから構成されることを特徴とする高反射性、高透過性の着色フロードガラスの製造方法。

### 3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は高い反射率と低い反射光色純度を有する着色フロードガラスの製造方法に関する。

着色フロードガラスは、連続したガラスリボンが熔融金属浴に溶つて前進する間に、リボンの上表面に保持された着色のための熔融金属のプールと浴との間に印加された直流電圧の下で金属をガラスの上表面層に電解的に移動することによつて製造される。

従来、このプロセス（一般にエレクトロフロードプロセスと呼ばれる）においては、ガラスリボン上にこれを横断して設けられた銅からなる棒状の陽極とガラス表面との間に、銅と銅とからなる熔融金属のプールが保たれる。陰極を熔融金属浴中に設け、ガラスを通して金属がイオン化する程度の5 volt程度の低い直流電圧を印加し、プールから金属をイオンの形でガラスの上表面層に移動させる。表面層に導入された金属イオンは、熔融金属の浴を保護するため浴を覆っている水素を含む還元性雰囲気の影響により還元され、コロイド状になる。かくしてガラス表面層に生じた銅のコロイド粒子によりガラスはブロンズ色を帯びる。

このようにしてつくられた従来の着色フロートガラスには、反射が低くかつ反射光の色純度が高いという欠点があつた。例えば、従来の着色フロートガラスの一例の可視光反射率は約10%、反射光の色純度は約30%である。従つて太陽光の遮断するための窓ガラスとして用いる場合、その効果は小さく、かつ反射映像が強いブロンズ色を帯びる。

上記の如き欠点を解決するため、本発明者等は、先に、特願昭45-111501号において、エレクトロフロートプロセスにおいて高反射率、低反射光色純度の着色フロートガラスの製造することを開発した。この方法によれば、陽極と陰極との間に約15~30 voltの直流電圧を印加することにより、可視光反射率約15~30%反射光色純度約3~20%の着色フロートガラスを製造することができる。このような方法で製造される着色フロートガラスは、ガラスの厚みによつて異なるけれども、その可視光透過率は20~40%、可視光色純度

ン10は浴4に沿つて前進する間にファイアポリッシュされると共に所定の巾と厚みとを与えられ、ついで充分冷却された後タンクの出口の外に設けられた搬送ロール9によつて引き出される。

浴の上部空間及び浴の中には、温度調節器が設けられ、ガラスリボン及び浴の温度を調節する。一般にガラスは、約1000~1100℃で浴上に流入され、約600~650℃でタンクから引き出される。

ガラスリボン10が浴4に沿つて前進している間にガラスリボンの上表面層に着色用金属が導入される。銅、鉛及びアンチモンからなる熔融金属のプール11がガラスリボン10の上面に接して設けられる。プール11の上に接して銅からなる棒状の陽極12が設けられ、これはタンクに取付けられたビーム14に支持棒13によつて支持されている。

陽極11の両端15は、タンクの外において直流電源17に接続される。一方、陰極16は、

10~20%であり、その用途によつては可視光透過率をもつと向上させて室内を明るくすることあるいは反射光色純度を10%以下として中性色に近づけることが要望される。

本発明者は、上記課題の解決のため、種々検討を行ない、その結果、着色用熔融金属のプール中にアンチモンを少量導入することによつて、可視光透過率を45%以上程度、可視光色純度を10%以下にすることに成功した。

次に本発明を添付図面に関して説明する。

熔融ガラス1はガラス熔融炉のフォアヘースから流入し、トウロール2によつて流量をコントロールされてスベクト3から熔融金属浴4に送入される。熔融金属浴4は通常スズからなり、耐火物製の底部構造5、側壁6及び上部構造7から構成されたタンク内に収容される。浴4の上部空間は通常窒素と水素とからなる非酸化性雰囲気とが保たれ、浴の酸化を防止する。

熔融金属浴4の表面においてガラスはリボンの形に広がる。かくして形成されたガラスリボ

熔融金属浴4に浸漬されている。かくしてガラスリボンを通つて陽極と陰極との間に、直流電圧が印加され、熔融金属のプールから金属がイオンの形でガラスリボンの上表面に移動し、ついで還元されコロイド状になる。

熔融金属のプールに保持される金属は、鉛、銅及びアンチモンである。通常、これらの金属は、作業の開始時のプールの形成に当つては三元合金、二元合金例えばPb-Cu、Pb-Br合金又はこれらの単独の金属をペレット状又は粒状で陽極の下に供給してプールを形成する。そして連続的に操業している間においては、銅は、主として、陽極を銅から構成することによつて電解的にプールに供給される。一方、鉛とアンチモンとは、Pb-Br合金をペレット又は粒状で陽極の上流側に定期的に供給し、プールに合体させるのが適當である。プールに供給するアンチモンの量は、鉛の重量比として表現して（即ちBr/Pbとして）0.5/98.5~1.0/90より望ましくは1.5/98.5~5/95とする。

アンチモンの量が少ないと、その効果が認められず、他方余り多いとヘーズが出やすいからである。

陽極と陰極との間に印加される直流電圧は約15～50 voltに設定される。15 voltより低い場合にはガラスの反射率が低下するからである。一方、50 voltよりも大きくなると反射率が低下すると共に反射光の色純度が増加するので不適当である。直流電圧は上記範囲中望ましくは30～45 voltとする。

熔融金属のプールは、ガラスリボンの厚み及び巾がほぼ最終的な値に達した所即ちガラスリボンの温度がほぼ900℃になつた所以降ならば、設置され得るが、本発明においては、プールはガラスの温度が約640～750℃より望ましくは約670～710℃の範囲の所でガラスリボンに接して設けられるべきである。ガラスの温度が余り高いときには、多量の着色用金属がガラス表面に導入される結果、ガラスの可視光透過率が低下する。一方余り低値であると、

着色用金属の導入量が減少したりヘーズが発生して所望の光学的及び着色特性が得られない。

ガラス表面層に入される金属の全量は、電流量すなわち陽極と陰極との間を流れる電流の値とプールとの接触時間とによつて決定される。上記接触時間は、ガラスリボンの進行方向に関してのプールの長さ及びガラスリボンの進行速度により決定される。上記プールの長さは陽極の長さほぼ等しい。

一定の透過及び反射特性を有する着色ガラスを得るためには、ガラス表面に導入される金属の全量を一定に保つべきであり、そのためには、電圧、プールと接する所のガラスの温度及び湯極の長さが一定である場合には、ガラスリボンの進行速度が増大するに従つてほぼ比例的に電流の値を増大させるとよい。

陽極の長さに関して、特に制限はないが、通常10～60cmとする。尚、陽極の巾はガラスリボンの巾よりも若干小さくする。

熔融金属浴の上部空間に保たれた雰囲気は、

窒素と水素とからなり、水素は、約5～20%とする。ガラス中に導入された金属の量元の割合を調節するため、ガラスリボンの進行速度が大きい程水素の濃度を増大させる。

実際の作業に当つては、以上の条件の調節の外に、ガラス表面に生ずることがあるヘーズの防止のため、プールの下流側にプールから蒸発する鉛の蒸気を吸引するための装置を設けるのが望ましい。更に、着色性金属を含まないかつ電圧をかけていない例えば、鉛あるいはスズのプールを下流側に設け、沈着した金属をぬぐい取るとも有効である。

以上の如くして製造された着色フロートガラスの上表面層には、それぞれ約2.5 μg/cm<sup>2</sup>程度の銅及び鉛が含まれ、アンチモンは約10 μg/cm<sup>2</sup>程度含まれる。又、エーザマイクロナライザーによる分析及び電子顕微鏡による観察によれば、ガラス表面層の表面から約10 μの厚みまでに導入された金属の大部分が存在し、それよりも深い所に向つて漸次濃度を減じていることが判

明

つた。金属時に着色作用をもたらす銅は、平均粒径約500 Åのコロイド粒子として存在している。

次に本発明方法による着色フロートガラスの製造と製品の例を特開昭45-111501号の方法(参考例-1)及び従来法(参考例-2)と比較して、表に示す。

	実施例	参 考 例	
		1	2
製造条件			
ガラスリボンの温度	192m/h	175m/h	175m/h
ガラスリボンの厚み	8 mm	8 mm	8 mm
水素の濃度	8 %	13 %	13 %
プールと接するガラスの温度	680 °C	690 °C	720 °C
プールの成分	Pb, Cu, Sb	Pb, Cu	Pb, Cu
電 圧	37V	25V	3V
電 流	48A	55A	36A
製品特性			
可視光透過率	48.2%	35%	55%
透過光主波長	580nm	580nm	575nm
透過光色純度	6 %	16 %	13 %
透過光の色調	灰褐色	褐色	褐色
可視光反射率	25 %	23 %	10 %
反射光主波長	566.7nm	540nm	580nm
反射光色純度	10 %	5 %	35 %
反射光の色調	中性乃至灰褐色	中性乃至灰褐色	褐色

実施例に同じ、作業の開始にあつては、銅 1 と Pb/Pb = 2.5/97.5 の Pb-Cu 合金とによりプールを形成し、作業中には上配合金のペレットをプールに定期的に補充した。(銅はその後は銅の陽極から補充される。)一方、参考例 12 の場合、Pb-Cu 合金 (Pb 99, Cu 1) で最初プールを形成し、その後は銅のペレットを定期的にプールに補充した。

以上の結果より、本発明方法により優れた透過及び反射特性の着色フロートガラスが得られることが認められる。この機構については、明確には記述されていないが、フロンテヤンの添加により、ガラス表面層に生じた金属特に銅のコロイドの状態が変化しガラスの色調及び光学的特性を変えるからと考えられる。

#### 4. 図面の簡単な説明

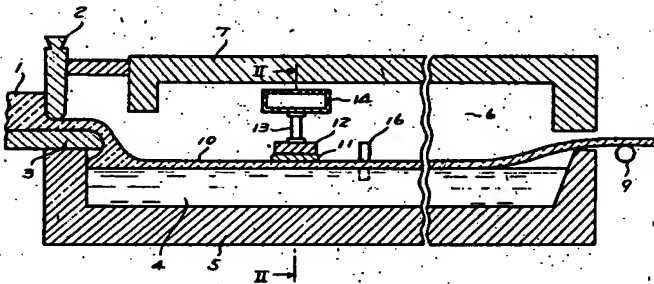
第 1 図は本発明方法を実施するための装置の断面図、第 2 図は第 1 図のⅡ-Ⅱ線断面図である。

1・・・熔融ガラス 4・・・熔融金属浴

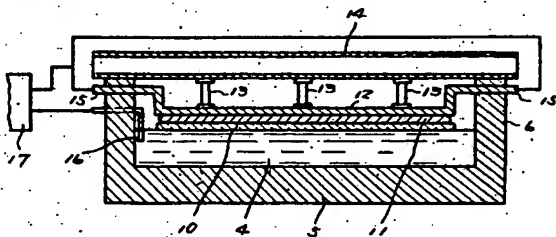
10・・・ガラスリボン 11・・・熔融金属のプール 12・・・陽極 16・・・陰極

代理人 元 櫻 野 治 外 1 名

第 1 図



第 2 図



#### 6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

##### (1) 発明者

住所 横浜市鶴見区東寺尾町 1258-1  
氏名 桑 師 寺 洋 海

##### (2) 特許出願人

住所  
氏名

##### (3) 代理人

住所 (〒105) 東京都港区芝罘平町 26 第 2 文成ビル  
氏名 弁護士 梅 村 繁 郎